

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-325752
(43)Date of publication of application : 25.11.1994

(51)Int.Cl.

H01M 4/02
H01M 4/04
H01M 4/62

(21)Application number : 06-041074

(71)Applicant : DAINIPPON PRINTING CO LTD
FURUKAWA BATTERY CO LTD:THE

(72)Inventor : SAKAI SHIGERU
MANGAHARA TOORU
UMEDA KAZUO
OGUCHI KYOSHI
TSUCHIYA MITSURU

(30)Priority

Priority number : 05 81228 Priority date : 16.03.1993 Priority country : JP

(54) PLATE FOR NONAQUEOUS ELECTROLYTIC SECONDARY BATTERY AND ITS MANUFACTURE

(57)Abstract:

PURPOSE: To make an active material coated film sufficiently flexible, make close adhesion excellent between the coated film and a current collector made of metallic foil, and also make discharge characteristics excellent by forming an active material layer containing active material and hardened reaction hardening type binder as an indispensable constituent for one part of the current collector made of metallic foil.

CONSTITUTION: An active material layer containing active material and hardened reaction hardening binder as an indispensable constituent is formed at least over one part of a current collector made of metallic foil in a pole plate for a non-aqueous electrolyte secondary battery. In this case, the hardened reaction hardening binder is a thermally hardened binder, a binder hardened by ionizing radiation, and is also a binder hardened by thermal hardening and ionized radiation. Furthermore, when the pole plate is manufactured, the active material layer is formed over the current collector made of metallic foil by coating composition compound containing the active material and the hardened reaction hardening binder as an indispensable constituent at least over one part of the current collector made of metallic foil, and thereby by hardening the binder contained in the composition compound coated over the current collector made of metallic foil.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 01.11.2000
[Date of sending the examiner's decision of rejection] 30.04.2003
[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]
[Date of final disposal for application]
[Patent number]
[Date of registration]
[Number of appeal against examiner's decision of rejection]
[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]
[Date of extinction of right]

(3)

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-325752

(43)公開日 平成6年(1994)11月25日

| (51)Int.Cl. ⁶ | 識別記号 | 序内整理番号 | F I | 技術表示箇所 |
|--------------------------|------|--------|-----|--------|
| H 01 M 4/02 | B | | | |
| 4/01 | A | | | |
| 4/62 | Z | | | |

審査請求 未請求 請求項の数8 OL (全8頁)

| | | |
|---|---|---|
| (21)出願番号 (22)出願日 (31)優先権主張番号 (32)優先日 (33)優先権主張国 | 特開平6-41074 平成6年(1994)3月11日 特願平5-81228 平5(1993)8月16日 日本 (JP) | (71)出願人 大日本印刷株式会社 東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号 (71)出願人 000005382 古河電池株式会社 神奈川県横浜市保土ヶ谷区星川2丁目4番 1号 (72)発明者 酒井茂 福島県いわき市常磐下船尾町杭出作23-6 古河電池株式会社いわき事業所内 (74)代理人 弁理士 佐藤一雄 (外3名) |
|---|---|---|

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 非水電解液2次電池用電極板およびその製造方法

(57)【要約】

【目的】 活物質層が十分な柔軟性を有しており、かつ、活物質塗膜と金属箔集電体との間の密着性が良好であり、電池の組み立て工程等において活物質塗膜に剥離、脱落、ひび割れ等が発生することなく放電特性にすぐれた非水電解液2次電池用電極板を提供すること。

【構成】 金属箔集電体の少なくとも一部に、活物質と硬化した反応硬化型パインダーとを必須成分として含有してなる活物質層が形成されていることを特徴とする非水電解液2次電池用電極板。

【特許請求の範囲】

【請求項1】金属箔集電体の少なくとも一部に、活物質と硬化した反応硬化型バインダーとを必須成分として含有してなる活物質層が形成されていることを特徴とする、非水電解液2次電池用電極板。

【請求項2】硬化した反応硬化型バインダーが熱硬化したバインダーである、請求項1に記載の非水電解液2次電池用電極板。

【請求項3】硬化した反応硬化型バインダーが、電離放射線により硬化したバインダーである、請求項1に記載の非水電解液2次電池用電極板。

【請求項4】硬化した反応硬化型バインダーが、熱硬化および電離放射線により硬化したバインダーである、請求項1に記載の非水電解液2次電池用電極板。

【請求項5】活物質と反応硬化型バインダーとを必須成分として含有する組成物を金属箔集電体の少なくとも一部に塗布し、

該金属箔集電体に塗布した組成物中のバインダーを硬化させることにより、金属箔集電体に活物質層を形成することを特徴とする、非水電解液2次電池用電極板の製造方法。

【請求項6】硬化した反応硬化型バインダーが熱硬化したバインダーである、請求項5に記載の非水電解液2次電池用電極板の製造方法。

【請求項7】硬化した反応硬化型バインダーが、電離放射線により硬化したバインダーである、請求項5に記載の非水電解液2次電池用電極板の製造方法。

【請求項8】硬化した反応硬化型バインダーが、熱硬化および電離放射線により硬化したバインダーである、請求項5に記載の非水電解液2次電池用電極板の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、リチウムイオン2次電池で代表される非水電解液2次電池用電極板およびその製造方法に関するものであり、さらに詳しくは、電池の組み立て工程等において活物質塗膜に剥離、脱落、ひび割れ等が発生することがなく優れた放電特性を発現させる非水電解液2次電池用電極板およびその製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】近年、電子機器や通信機器の小型化、軽量化が急速に進んでおり、これらの駆動用電源として使用されている2次電池にも小型化、軽量化が要求され、高エネルギー密度、高電圧を有するリチウムイオン2次電池を代表する非水電解液2次電池が、アルカリ蓄電池に代わって利用されている。

【0003】この2次電池の性能に大きく影響を及ぼす電極板としては、電流密度の増大のために、薄膜化による大面積化が図られている。

【0004】これらの要求に対応するものとして、例えば特開昭63-10466号公報や特開平3-285262号公報には、金属酸化物、硫化物、ハロゲン化物等の正極活物質粉末に、導電剤、バインダーおよび必要に応じて適当な潤滑剤等を添加したペースト状の活物質塗布剤を調整し、該活物質塗布剤による塗膜すなわち活物質塗膜を金属箔集電体に形成してなる正極電極板が提案されている。

【0005】前述の活物質塗布剤による膜すなわち活物質塗膜を金属箔集電体に形成してなる電極板は、活物質塗布剤のバインダーが非水電解液、特に有機溶媒に対して電離化学的に安定であり、電解液への溶出が無く、また、活物質塗膜を電池に組立てる工程で剥離、脱落、ひび割れ等が生じることのないような可撓性を有し、金属箔集電体への密着性に優れていることが必要である。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】ところで、前述した従来の金属箔集電体に活物質塗膜を形成してなる電極板においては、活物質塗布剤中のバインダーが、ポリテトラフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデン等のフッ素系樹脂、あるいはシリコーン=アクリル共重合体等からなる。

【0007】しかしながら、本発明者の知見によれば、これらのバインダーを用いた活物質塗膜は、柔軟性が充分でなく、したがって、電極板を電池に組立てる工程で剥離、脱落、ひび割れ等が生じ易く、これが、放電特性を不安定なものにしている、という問題がある。

【0008】また、塗膜中の活物質は吸着水によって構造変化を引き起こすため、電極板を電池に組立てる前に電極板を200°C以上の高温に加熱して乾燥させる必要があるが、前記従来の電極板における活物質塗膜はこの時の加熱によって軟化しやすく、これが金属箔集電体と活物質塗膜の密着性を低下させ、剥離や脱落を発生させる等の欠点を有している。

【0009】本発明は、上述した従来技術に伴う問題点に鑑みてなされたものであって、活物質塗膜（活物質層）が十分な柔軟性を有しており、かつ、活物質塗膜と金属箔集電体との間の密着性が良好であり、電池の組み立て工程等において活物質塗膜に剥離、脱落、ひび割れ等が発生することがなく放電特性にすぐれた非水電解液2次電池用電極板、および該非水電解液2次電池用電極板を、容易かつ効率的に製造する方法を提供することを目的とするものである。

【0010】

【課題を解決するための手段】本発明による非水電解液2次電池用電極板は、金属箔集電体の少なくとも一部に、活物質と硬化した反応硬化型バインダーとを必須成分として含有してなる活物質層（活物質塗膜）が形成されていることを特徴とするものである。

【0011】さらに本発明による非水電解液2次電池用

電極板の製造方法は、活物質と反応硬化型バインダーとを必須成分として含有する組成物を金属箔集電体の少なくとも一部に塗布し、該金属箔集電体に塗布した組成物中のバインダーを硬化させることにより、金属箔集電体に活物質層を形成することを特徴とするものである。

【0012】前記構成からなる本発明の非水電解液2次電池用電極板およびその製造方法において、非水電解液2次電池は例えればリチウム系2次電池からなるものである。

【0013】活物質層を形成する対象となる金属箔集電体としては、アルミニウム、銅、ステンレススチール等の金属箔が用いられ得る。

【0014】活物質層を形成するための組成物は、活物質と反応硬化型バインダーとを必須成分として含有してなる。さらに、この組成物は、必要に応じて、溶媒を添加して混練あるいは分散したものからなる。なお、この組成物には、導電剤として、グラファイト、カーボンブラック、アセチレンブラック等を混合することが好ましい。ただし、活物質が導電作用（電子伝導性）を有する場合においては、導電剤は必要ではない。

【0015】非水電解液2次電池用電極板の正極活物質としては、たとえば、 LiMO_x ($M=\text{Co}, \text{Ni}, \text{Mn}$ 等)、 LiMn_2O_4 等のリチウム酸化物、もしくは TiS_2 、 MnO_2 、 MoO_3 、 V_2O_5 等のカルコゲン化合物の一種または複数種を組み合わせて用いることができる。特に LiCoO_2 を正極活物質として使用することにより4ボルト程度の高い放電電圧の電池が得られる。

【0016】また、負極活物質としては、リチウムやリチウム合金をはじめ、グラファイト、カーボンブラック、アセチレンブラック等の炭素質材料が好ましく用いられ得る。

【0017】活物質層用の組成物に含有する反応硬化型バインダーは、活物質層用組成物を金属箔集電体に塗布する工程においては実質的に未反応の状態であり、かつ、塗布後の加熱処理もしくは電離放射線照射処理で反応硬化し、硬化状態の活物質層を形成し得るものである。

【0018】反応硬化型バインダーは、熱硬化および／または電離放射線硬化型のプレポリマー、オリゴマー、モノマー（硬化剤を含む）を主成分とするものである。

【0019】熱硬化性バインダーとしては、例えば、ウレタン、エポキシ、メラミン、フェノール＝ホルムアルデヒド、アミド、ウレア、アクリル反応系等のプレポリマー、オリゴマー、モノマー（硬化剤）の1種または、これらの組合せが好ましく用いられ得る。なお、適用にあたっては、必要に応じて、さらに重合開始剤や触媒等を適宜組み合わせてもよい。

【0020】例えば、ウレタン系の熱硬化型バインダーの場合においては、ポリエチレングリコール、ポリカブ

ロラクトン等のポリオール化合物と、トルエンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、1,6-ヘキサンジオールジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、キシレンジイソシアネートおよびこれらの誘導体、多量体等のポリイソシアネート化合物を適宜組み合わせて用いることが好ましい。また、エポキシ系の熱硬化型バインダーの場合には、ポリグリシジル化合物とポリカルボキシル化合物、ポリシアミン化合物等を組み合わせるのが好ましい。

【0021】電離放射線硬化性バインダーとしては、紫外線、電子線、 γ 線等の放射線に反応する（メタ）アクリロイル化合物、アリル化合物、ビニル化合物等のプレポリマー、オリゴマー、モノマー等が利用され、例えれば、ウレタン（メタ）アクリレート、エポキシ（メタ）アクリレート、ポリエステル（メタ）アクリレート等のプレポリマーおよびオリゴマー、または、スチレン、（メタ）アクリル酸、（メタ）アクリル酸メチル、（メタ）アクリル酸ブチル、2-ヒドロキシエチルアクリレート、エチレングリコールジアクリレート、ジェチレングリコールジアクリレート、ヘキサメチレングリコールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、エチレングリコールジグリシジルエーテルジアクリレート、ジェチレングリコールジグリシジルエーテルアクリレート、ヘキサメチレングリコールジグリシジルエーテルジアクリレート、ネオペンチルグリコールジグリシジルエーテルジアクリレート、トリメチロールプロパントリニアクリレート、ペンタエリスリトールトリニアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ジペンタエリスリトールペンタアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート等の単官能および多官能モノマーの単独もしくは複数組み合わせて用いられ得る。硬化手段として紫外線を利用する場合には、光重合開始剤を含有させておくことが好ましい。

【0022】また、反応硬化型バインダーとして、熱硬化性バインダーと電離放射線硬化型バインダーとを併用することにより、金属箔集電体への活物質層の密着性、あるいは耐熱性、機械的強度等をさらに向上させることができる。即ち、前記に示した熱硬化性バインダーと電離放射線硬化型バインダーを適宜混合して用いる、或いは、分子中に（メタ）アクリロイル基、アリル基、ビニル基、グリシジル基等の電離放射線反応性を示す官能基を有する、前記熱硬化性のプレポリマー、オリゴマー、モノマーをバインダー中に含むことで達成される。例えれば電離放射線反応性を示す官能基を有する熱硬化性のオリゴマーがウレタン系オリゴマーである場合には、ポリイソシアネート化合物のイソシアネート基の一部と、イソシアネートと反応する水酸基、アミノ基等の官能基を有する（メタ）アクリロイル化合物等とを、予め反応させた化合物が例としてあげられるが、この限りではない。

【0023】さらに、組成物中に、ポリエステル樹脂、ポリアミド樹脂、ポリアクリル酸エステル樹脂、ポリウレタン樹脂、セルロース樹脂、ポリオレフィン樹脂、フッ素系樹脂等の熱可塑性樹脂、ワックス類、界面活性剤等を添加することにより、該組成物の安定性、塗布適性、得られる活物質層の密着性、耐熱性、機械的強度等を向上させることができる。

【0024】組成物に対する活物質の含有量は、70～99.5重量%が好ましく、さらに好ましくは80～95重量%である。一方、反応硬化型バインダーの含有量は、0.5～30重量%が好ましく、さらに5～20重量%が好ましい。

【0025】活物質層形成用組成物の調製は、粉末状の活物質と反応硬化型バインダーと、さらに必要に応じて、導電剤、溶媒を添加した組成物を、ホモジナイザー、ボールミル、サンドミルあるいはロールミル等により、混合分散させて行うことができる。

【0026】金属箔集電体への組成物の適用は、例えば、グラビアコート、グラビアリバースコート、ロールコート、マイヤーバーコート、ブレードコート、ナイフコート、エアーナイフコート、コンマコート、スロットダイコート、スライドダイコート、ディップコート等の方法によって行われ得る。金属箔集電体に形成される活物質層の厚さは、乾燥後における厚さで、10～200μm程度が好ましく、さらに好ましくは50～150μm程度である。この活物質の厚さは、体積効率や単位面積当りの重量効率ならびにクラック防止の観点から、目的とする電池の特性に応じて適宜選択することができる。

【0027】組成物を金属箔集電体に塗布した後に必要に応じて溶媒を除去し、統いて組成物中のバインダーを硬化させる。このバインダーを硬化させる工程は、バインダーの硬化タイプに応じて、ドライヤーや電気炉等による加熱処理、あるいは紫外線ランプ、電子線照射装置、γ線照射装置等による電離放射線の照射処理によってなされる。

【0028】組成物中のバインダーを硬化させた後に、さらに、活物質層(塗膜)の均質性を向上させるために、塗膜面に対して加熱ロールやシートプレス機による処理をほどこすことが好ましい。

【0029】また、得られた電極板を用いて電池の組立てを行う前に、電極板を加熱処理、減圧処理等に付すことにより、電極板の活物質層中の水分を除去しておくことが好ましい。

【0030】以上の工程によって得られた電極板によって2次電池を作製する場合の非水電解液としては、非プロトン性有機溶媒、例えばエチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ジエチレンカーボネート、2-メチルテトラハイドロフラン、ジメトキシエタン等或いはこれらにLiClO₄、LiPF₆、LiAsF₆、L

iBF₄等の電解質支持塩を添加したものを用いることが望ましい。

【0031】本発明の非水電解液2次電池用電極板は、金属箔集電体に、活物質と反応硬化型バインダーを必須成分として含有する活物質膜が形成されているもので、活物質層が柔軟性に優れており、電極板を電池に組立てる工程において、金属箔集電体に形成した活物質層に剥離、脱落、ひび割れ等が生ずることの無い非水電解液2次電池用電極板になり、放電特性の安定な非水電解液2次電池を製造することが可能になる。

【実施例】以下、本発明の非水電解液2次電池用電極板の具体的な構成、およびその極板を用いて構成した電池での特性評価結果を、実施例に基づいて説明する。

実施例1

平均粒径約10μmのLiCO₂粉末90重量部、グラファイト粉末5重量部、ウレタン系オリゴマー(タケネートA-270L、武田薬品工業(株)製)5重量部および酢酸エチル20重量部を、ホモジナイザーにて回転数8000rpmで10分間攪拌分散することにより、正極用塗布剤を得た。

【0033】また、グラファイト粉末90重量部、ウレタン系オリゴマー(タケネートA-270L、武田薬品工業(株)製)10重量部および酢酸エチル30重量部を、ホモジナイザーにて回転数8000rpmで10分間攪拌分散することにより、負極用塗布剤を得た。

【0034】次いで、厚さ20μmのアルミニウム箔からなる集電体に前述の正極塗布剤を、また、厚み10μmの銅箔からなる集電体に前述の負極用塗布剤を、スロットダイコーターを利用して、それぞれの集電体の両面に塗布した後、100℃のオーブンで乾燥し、溶媒を除去することにより、厚さ約100μm乾燥塗膜を得た。

【0035】統いて、前記塗膜を有する各集電体を60℃、72時間エージング処理にふして、塗膜中のウレタン系オリゴマーを硬化させ、活物質塗膜を得た。

【0036】さらに、前記活物質塗膜を有する各集電体の活物質塗膜面を200℃の加熱ローラープレス機を用いて加圧処理し、塗膜の均質化を行うことにより、目的とする非水電解液2次電池用電極板を得た。

【0037】得られた電極板を250℃で熱処理に付して水分を除去すると同時に、非水電解液2次電池を組立てたところ、組立て工程中に、電極板の活物質塗膜の剥離、ひび割れ、脱落等は発生しなかった。表1に、組立て工程における剥離、脱落、およびひび割れの発生状況を示す。

実施例2

平均粒径約10μmのLiCO₂粉末90重量部、グラファイト粉末5重量部、ウレタンアクリレートオリゴマー(紫光UV-4200B、日本合成化学工業(株)製)4重量部、アクリル酸エステルモノマー(ペントエ

リスリトルトリアクリレート、カヤラッドPET-30、日本化薬(株)製)1重量部およびメチルエチルケトンとイソプロピリアルコールとの等重量混合溶剤20重量部を、ホモジナイザーにて回転数8000 rpmで10分間攪拌分散することにより、正極用塗布剤を得た。

【0038】また、グラファイト粉末90重量部、ウレタンアクリレートオリゴマー(紫光UV-4200B、日本合成化学工業(株)製)8重量部、アクリル酸エステルモノマー(ペントエリスリトルトリアクリレート、カヤラッドPET-30、日本化薬(株)製)2重量部およびメチルエチルケトンとイソプロピリアルコールとの等重量混合溶剤30重量部を、ホモジナイザーにて回転数8000 rpmで10分間攪拌分散することにより、負極用塗布剤を得た。

【0039】次いで、厚さ20 μmのアルミニウム箔からなる集電体に前述の正極塗布剤を、また、厚み10 μmの銅箔からなる集電体に前述の負極用塗布剤を、スロットダイコーラーを利用し、それぞれの集電体の両面に塗布した後、100℃のオーブンで乾燥し、溶媒を除去することにより、厚さ約100 μm乾燥塗膜を得た。

【0040】続いて、前記塗膜を有する各集電体の両面に、電子線照射装置(キュアトロン、日新ハイボルテージ(株)製)による加速電圧200KVでの5Mradの電子線を照射し、各乾燥塗膜中のオリゴマーを硬化させることにより、乾燥塗膜を硬化させた。

【0041】さらに、前記活物質塗膜を有する各集電体の活物質塗膜面を200℃の加熱ローラープレス機を用いて加圧処理し、塗膜の均質化を行うことにより、目的とする非水電解液2次電池用電極板を得た。

【0042】得られた電極板を250℃で熱処理に付して水分を除去すると同時に、非水電解液2次電池を組立てたところ、組立て工程中に、電極板の活物質塗膜の剥離、ひび割れ、脱落等は発生しなかった。表1に、組立て工程における剥離、脱落、およびひび割れの発生状況を示す。

実施例3

平均粒径約10 μmのLiCoO₂:粉末90重量部、グラファイト粉末5重量部、ウレタン系オリゴマー(タケネートA-270L、武田聚品工業(株)製)3重量部およびアクリル酸エステルモノマー(トリメチロールプロパントリアクリレート、カヤラッドTMPTA、日本化薬(株)製)2重量部およびメチルエチルケトンと酢酸エチルとの等重量混合溶剤30重量部を、ホモジナイザーにて回転数8000 rpmで10分間攪拌分散することにより、正極用塗布剤を得た。

【0043】また、グラファイト粉末90重量部、ウレタン系オリゴマー(タケネートA-270L、武田聚品工業(株)製)8重量部アクリル酸エステルモノマー(トリメチロールプロパントリアクリレート、カヤラッ

ドTMPTA、日本化薬(株)製)2重量部およびメチルエチルケトンと酢酸エチルとの等重量混合溶剤30重量部を、ホモジナイザーにて回転数8000 rpmで10分間攪拌分散することにより、負極用塗布剤を得た。

【0044】次いで、厚さ20 μmのアルミニウム箔からなる集電体に前述の正極塗布剤を、また、厚み10 μmの銅箔からなる集電体に前述の負極用塗布剤を、スロットダイコーラーを利用し、それぞれの集電体の両面に塗布した後、100℃のオーブンで乾燥し、溶媒を除去することにより、厚さ約100 μm乾燥塗膜を得た。

【0045】続いて、前記塗膜を有する各集電体の両面に、電子線照射装置(キュアトロン、日新ハイボルテージ(株)製)による加速電圧200KVでの5Mradの電子線を照射し、各乾燥塗膜中のオリゴマーを硬化させることにより、乾燥塗膜を硬化させた。

【0046】さらに、前記活物質塗膜を有する各集電体の活物質塗膜面を200℃の加熱ローラープレス機を用いて加圧処理し、塗膜の均質化を行うことにより、目的とする非水電解液2次電池用電極板を得た。

【0047】得られた電極板を250℃で熱処理に付して水分を除去すると同時に、非水電解液2次電池を組立てたところ、組立て工程中に、電極板の活物質塗膜の剥離、ひび割れ、脱落等は発生しなかった。表1に、組立て工程における剥離、脱落、およびひび割れの発生状況を示す。

比較例

平均粒径約10 μmのLiCoO₂:粉末90重量部、グラファイト粉末5重量部、ポリフッ化ビニリデン樹脂(ネオフロンVDF、ダイキン工業(株)製)5重量部およびN-メチルピロリドン20重量部を、ホモジナイザーにて回転数8000 rpmで10分間攪拌分散することにより、正極用塗布剤を得た。

【0048】また、グラファイト粉末90重量部、ポリフッ化ビニリデン樹脂(ネオフロンVDF、ダイキン工業(株)製)10重量部およびN-メチルピロリドン30重量部を、ホモジナイザーにて回転数8000 rpmで10分間攪拌分散することにより、負極用塗布剤を得た。

【0049】次いで、厚さ20 μmのアルミニウム箔からなる集電体に前述の正極塗布剤を、また、厚み10 μmの銅箔からなる集電体に前述の負極用塗布剤を、スロットダイコーラーを利用し、それぞれの終電他の両面に塗布した後、200℃のオーブンで乾燥し、溶媒を除去することにより、厚さ約100 μm乾燥塗膜を得た。

【0050】さらに、前記活物質塗膜を有する各集電体の活物質塗膜面を200℃の加熱ローラープレス機を用いて加圧処理し、塗膜の均質化を行ない、比較のための非水電解液2次電池用電極板を得た。

【0051】得られた電極板を250℃で熱処理に付して水分を除去すると同時に、非水電解液2次電池を組立

てたところ、組立て工程中で、電極板の活物質塗膜の剥離、ひび割れが多発した。表1に、組立て工程における剥離、脱落、およびひび割れの発生状況を示す。

特性試験

実施例1、2、および比較例の電極を用い、電解液としてEC(エチレンカーボネート) : PC(プロピレンカーボネート) : DME(ジメトキシエタン)を体積比1:1:2で、全量1リットルになるようにした混合溶媒に、支持塩として1モルのLiPF₆を溶解したもの

を注液し、AAサイズで、それぞれ定格容量500mA·hの電池を組み立てた。

【0052】電池特性の測定には、各20セルずつ、充放電測定装置を用い、最大充電電流1.0mA/cm²の電流値で、まず最初に、充電方向から電池電圧が4.3Vになるまで定電圧充電し、10分間の休止の後、同一電流で、2.75Vになるまで定電圧放電し、10分間の休止の後、以下、同一条件で100サイクルの充放電を繰り返し、充放電特性を測定した。

【0053】図1は、実施例1、実施例2、実施例3、比較例で作製した電極を用いて構成した各20セルずつ

10

の電池の放電容量のそれぞれの平均値をサイクル毎にプロットした。いずれも、初期容量の平均値を100%とした。実施例1、実施例2、実施例3の電極で作製した*

*電池においては、100サイクルを経過しても、放電平均容量は約85%を維持したのに対し、比較例で作製した電池のそれは、20サイクル以降での容量低下率が著しく、100サイクル経過した時点では、約35%の維持率でしかなかった。

【0054】図2～図5には、図1で示した結果について、1サイクル、および100サイクルでの放電特性カーブを示した。いずれも、初期容量の平均値を100%とした。実施例1、実施例2および実施例3の電極で作製した電池においては、100サイクルを経過しても、容量バラツキは5%以下であったのに対し、比較例で作製した電池のそれは、約20%と大きなバラツキを示した。

【0055】充放電サイクル試験後、これらの電池を解体し、電極を取り出して、その極板状態を観察したところ、表2に示すように、実施例1、2および3において作製した電池の電極板での活物質層には剥離、ひび割れ、脱落等は発生していなかったものの、比較例において作製した電池の電極板では、活物質層に剥離、ひび割れ脱落等が発生し、これが容量低下、容量バラツキの主な原因であることが分かった。

【0056】

【表1】

表 1

| | 評価セル数 | 剥離等発生セル数 | 発生率(%) |
|------|-------|----------|--------|
| 実施例1 | 100 | 1 | 1 |
| 〃 2 | 100 | 1 | 1 |
| 〃 3 | 100 | 1 | 1 |
| 比較例 | 100 | 12 | 12 |

【0057】

※※【表2】

表 2

| | 評価セル数 | 剥離等発生セル数 | 発生率(%) |
|------|-------|----------|--------|
| 実施例1 | 20 | 0 | 0 |
| 〃 2 | 20 | 0 | 0 |
| 〃 3 | 20 | 0 | 0 |
| 比較例 | 20 | 5 | 5 |

【0058】

【発明の効果】本発明の非水電解液2次電池用電極板は、活物質層が良好な柔軟性を有しており、かつ、活物質層と金属箔集電体との密着性が良好であり、したがつ

て、電池の組立て工程等において活物質塗膜に剥離、ひび割れ、脱落等が発生することが無く、安定な放電特性を発現させることができる。

【図面の簡単な説明】

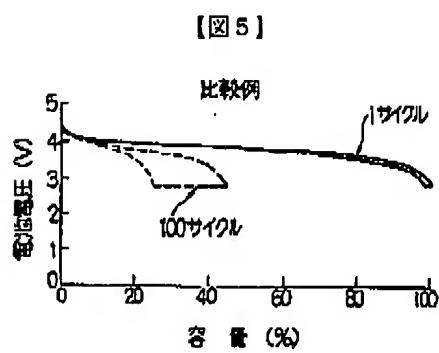
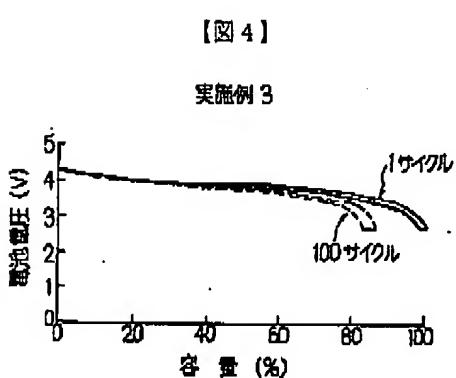
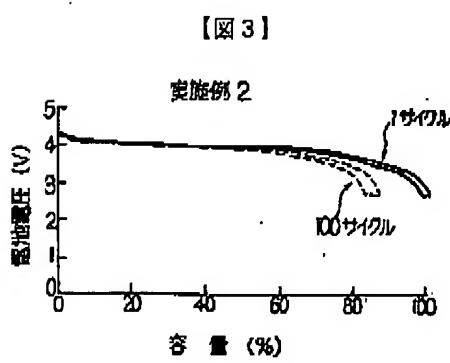
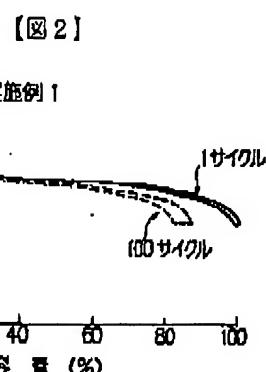
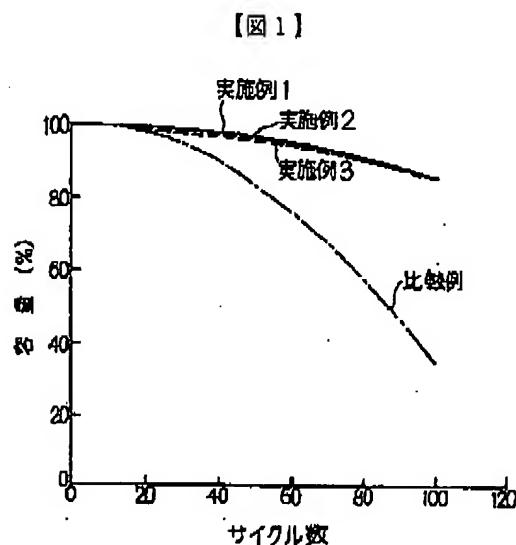
【図1】実施例1、実施例2、実施例3、比較例で作製した電極を用いて構成した各20セルずつの電池の放電容量のそれぞれの平均値をサイクル毎にプロットしたグラフ。

【図2】実施例1における、1サイクルおよび100サイクルでの放電特性カーブ。

* 【図3】実施例2における、1サイクルおよび100サイクルでの放電特性カーブ。

【図4】実施例3における、1サイクルおよび100サイクルでの放電特性カーブ。

【図5】比較例における、1サイクルおよび100サイクルでの放電特性カーブ。



フロントページの続き

(72)発明者 萬ヶ原 機
福島県いわき市常磐下船尾町杭出作23-6
古河電池株式会社いわき事業所内

(72)発明者 梅田 和夫
東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号
大日本印刷株式会社内

(72)発明者 小口 消
東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号
大日本印刷株式会社内

(72)発明者 土屋 充
東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号
大日本印刷株式会社内